



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 877 058 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.11.1998 Patentblatt 1998/46(51) Int Cl.⁶: C09B 67/22, C09B 57/00

(21) Anmeldenummer: 98810373.5

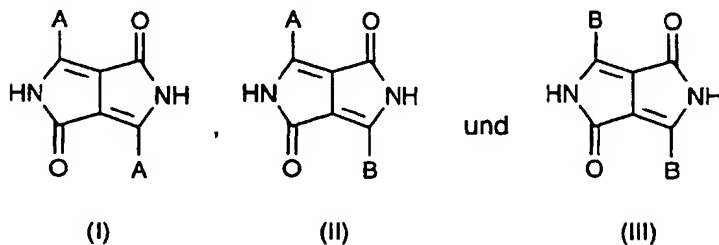
(22) Anmeldetag: 28.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)(72) Erfinder:
• Wallquist, Olof
1723 Marly (CH)
• Schlöder, Ingo
1753 Matran (CH)

(30) Priorität: 06.05.1997 CH 1054/97

(54) Diketopyrrolopyrrolzusammensetzungen

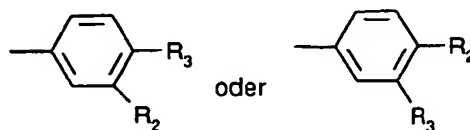
(57) Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln



worin
A eine Gruppe



und
B eine Gruppe



sind,
R₁ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen der Phenyl bedeutet,
R₂ eine Gruppe COX ist, worin
X NR₄R₅ oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der Carbonylgruppe ein Amid bildet, bedeutet,

EP 0 877 058 A2

EP 0 877 058 A2

R₃ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₆-Alkyl ist.

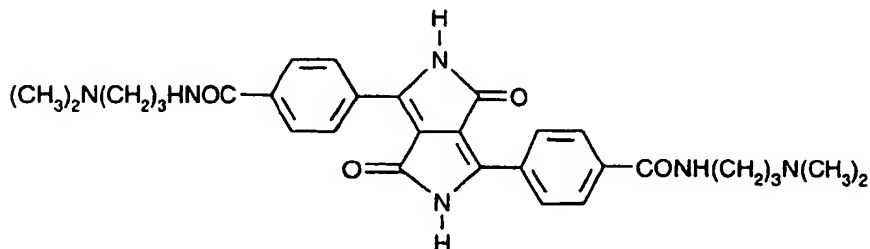
Für die Bedeutung von R₄ und R₅ wird auf Anspruch 1 verwiesen.

Durch Beimischen einer solchen Stoffzusammensetzung zu Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten werden das rheologische Verhalten des letzteren und der Glanz der damit hergestellten Ausfärbungen in unerwarteter Masse verbessert.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffzusammensetzungen aus speziell mit Carbonamidgruppen substituierten Diketopyrrolopyrrolen und ihre Verwendung zur Verbesserung des Glanzes und der Rheologie von Diketopyrrolopyrrol-

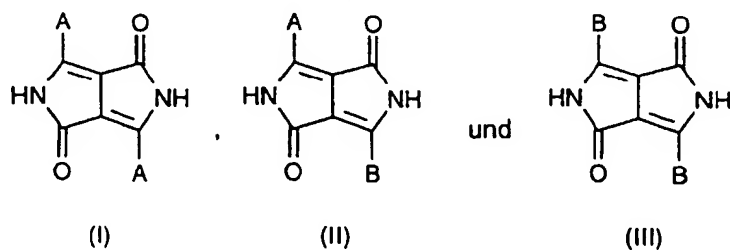
In JP-A 91-26767 werden Diketopyrrolopyrrole mit 1 bis 4 speziellen Aminogruppen enthaltenden Substituenten, unter vielen anderen auch die Verbindung der Formel



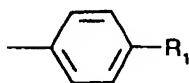
und ihre Verwendung als Dispergierhilfsmittel für Pigmente beschrieben. Solche Verbindungen verleihen den Pigmenten gutes rheologisches Verhalten und den damit erhaltenen Ausfärbungen einen schönen Glanz.

Es ist nun gefunden worden, dass diese Eigenschaften ganz überraschend verbessert werden können, wenn Stoffzusammensetzungen aus 3 verschiedenen Diketodiphenylpyrrolopyrrolen verwendet werden, wovon 2, eine in asymmetrischer und eine in symmetrischer Anordnung, in p-, oder bevorzugt in m-Stellung des Phenyls eine bzw. zwei spezielle Carbonamidgruppen tragen.

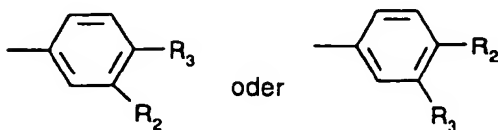
Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln



worin
A eine Gruppe



und
B eine Gruppe



sind

R_1 C_1 - C_6 -Alkyl C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, Halogen oder Phenyl bedeutet,

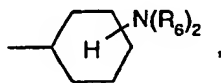
R_2 eine Gruppe COX ist, worin

5 X NR_1R_2 oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der Carbonylgruppe ein Amid bildet, bedeutet,

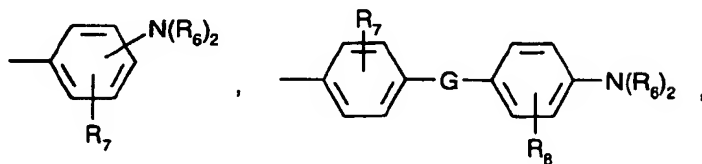
R_3 Wasserstoff Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl ist,

R_4 Wasserstoff eine Gruppe $-(CH_2)_m-CH_3$ oder R_5 und

10 R_5 eine Gruppe $-(CH_2)_n-N(R_6)_2$,

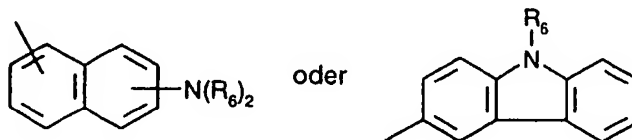


15



20

25



30

bedeuten.

35

G eine direkte Bindung, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH=N-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ oder $-NR_9$ sein kann,

R_6 C_1 - C_6 -Alkyl ist

R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten,

R_9 Wasserstoff oder Methyl ist,

40

m Null oder eine Zahl von 1 bis 17 und

n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten.

Bedeutet etwaige Substituenten C_1 - C_6 -Alkyl, so handelt es sich um unverzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, oder um verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, wie beispielsweise Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, sec.-Amyl oder tert.-Amyl

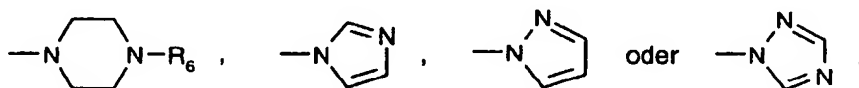
45

In C_1 - C_6 -Alkoxy und C_1 - C_6 -Alkylthio für R_1 trifft Alkyl die gleiche Ausdeutung zu, wie eben für C_1 - C_6 -Alkyl.

R_1 , R_3 , R_7 und R_8 bedeuten als Halogen z.B. Jod, Brom oder insbesondere Chlor.

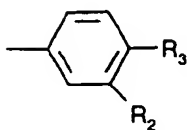
Bedeutet X einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, so handelt es sich z.B. um Heterocylen der Formeln

50



55

B ist bevorzugt eine Gruppe



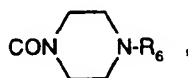
5

Von besonderem Interesse sind Stoffzusammensetzungen gemäss der oben angegebenen Definitionen, worin

10

R_1 Methyl, verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Halogen
 R_2 $CONR_5R_6$ oder

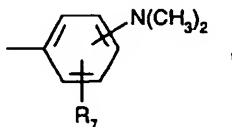
15



20

R_3 und R_4 Wasserstoff,
 R_5 eine Gruppe $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$ oder

25



30

R_7 Wasserstoff oder Methyl sind und
 n eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet.

Bevorzugt werden Stoffzusammensetzungen gemäss der oben angegebenen Definition, worin

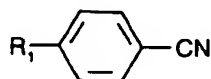
35

R_1 Methyl, tert.-Butyl, Phenyl oder Chlor,
 R_5 eine Gruppe $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$ und
 n 2 oder 3 bedeuten.

40

Die Herstellung der erfindungsgemässen Stoffzusammensetzungen erfolgt in Analogie zur allgemein bekannten Herstellungsmethode für Diketopyrrolopyrrole, wie sie in US 4 579 949 beschrieben ist, und zwar durch Mischsynthese, wobei z B 1 Mol eines Bernsteinsäurediesters mit 2 Mol eines Gemisches mindestens zweier Nitrile der Formeln

45

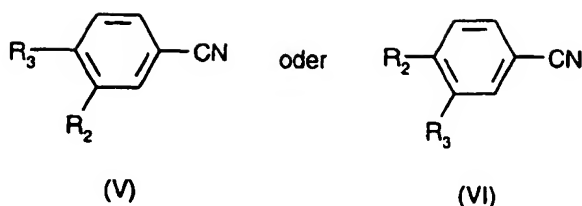


(IV)

50

und

55



10 worin R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt wird. Die beiden Nitrile der Formeln IV und V oder VI werden zweckmässig im Molverhältnis 1:4 bis 4:1 zueinander eingesetzt.

Die Nitrile der Formeln IV, V und VI sind bekannte Verbindungen. Sollten einige noch neu sein, so können sie in Analogie zu allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

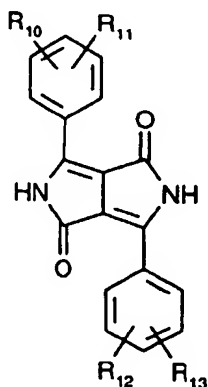
15 Wie bereits erwähnt ist gefunden worden, dass die Beimischung eines kleineren Anteils einer erfindungsgemässen Stoffzusammensetzung der oben angegebenen Definition zu einem Diketopyrrolopyrrolpigment eine ganz überraschende Verbesserung des rheologischen Verhaltens des letzteren und des Glanzes der damit erhaltenen Ausfärbungen zur Folge hat. Insbesondere wird das rheologische Verhalten von transparenten Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten verbessert. Zudem wird der Farbton des Diketopyrrolopyrrol-Pigmentes nicht oder höchstens in sehr geringem Aus-

20 mass durch die erfindungsgemässen Stoffzusammensetzungen verändert. Des weiteren wurde gefunden, dass auch eine Beimischung von Diketopyrrolopyrrolen der Formel II mit den oben angegebenen Definitionen und Bevorzugungen allein zu einem Diketopyrrolo pigment ebenfalls eine unerwartete Verbesserung des rheologischen Verhaltens und des Glanzes bewirkt.

Die Diketopyrrolopyrrole der Formel II kann man beispielsweise nach der in US 4,778,899 beschriebenen Methode

25 herstellen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind demnach Pigmentzusammensetzungen enthaltend

a) 80-99,9 Gew.% mindestens eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigments, insbesondere eines der Formel



45 worin R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, CH_3 , OCH_3 , CO_2R_6 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CN oder Phenyl bedeuten, und

50 b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III oder ein Diketopyrrolopyrrol der Formel II der oben angegebenen Definition.

Bevorzugt setzt man als Komponente b) eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III der oben angegebenen Definition ein.

Bevorzugte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel VII sind jene, worin R_{10} und R_{12} unabhängig voneinander Cl, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CN oder Phenyl bedeuten und R_{11} und R_{13} Wasserstoff sind.

55 Bevorzugt sind Pigmentzusammensetzungen enthaltend 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel VII und eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III, worin

R_{11} und R_{13} für Wasserstoff steht, und
 R_{10} , R_{12} und R_1 gleich sind, und bevorzugt für Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor stehen.

Bei den 1,4-Diketopyrrolopyrrolen der Formel VII handelt es sich um bekannte Verbindungen.

Das Vermischen der beiden Komponenten a) und b) erfolgt nach beliebigen, allgemein bekannten Methoden. Die Komponente b) kann z.B. als feuchter Presskuchen oder als Pulver während der Synthese, der Rekristallisation oder der Filtration der Komponente a) dieser letzteren beigemischt werden. Die Komponenten a) und b) können auch durch intensives Mischen bzw. Mahlen vermischt werden oder sie können dem zu färbenden hochmolekularen organischen Material zugegeben werden und während des Dispersionsprozesses vermischt werden.

Die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen können als Pigmente zum Färben von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen gefärbt bzw. pigmentiert werden können, sind z.B. Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, wie Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkyharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polytetrafluoroethylen, Polyamide, Polyurethane, Polyester, Polyether-ketone, Polyphenylenoxide, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

Die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten einzusetzen. Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material kann man die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.%, einsetzen.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen, wie Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Drucken, zeichnen sich durch gute allgemeine Eigenschaften, wie hohe Farbstärke, gute Dispergierbarkeit, gute Überlackier-, Migrations-, Hitze-, Licht- und Wetterbeständigkeit, geringe Viskosität sowie durch einen guten Glanz aus.

Ferner weisen die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen im Vergleich zu den unmodifizierten Basispigmenten verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften in der Applikation auf, wie eine verbesserte Rheologie und Lagerbeständigkeit, geringere Trenneffekte wie Ausschwimmen bei der Mitverwendung von z.B. Weisspigmenten, und eine geringere Flockulationstendenz. Infolge der guten rheologischen Eigenschaften dieser Kompositionen ist es auch möglich, Anstrichstoffe und Lacke hoher Konzentration (sogenannte high loadings) herzustellen. Dabei wird zusätzlich ein hoher Glanz erreicht. Der Farbton wird durch die Beimischung der erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen nicht oder nur in sehr geringem Ausmass verändert. Sie eignen sich demnach vorzugsweise zum Färben von Druckfarben und Lacken, insbesondere für Metalleffektlackierungen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1: In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 9,2 g Natrium in einem Gemisch von 50 ml trockenem t-Amylalkohol und 140 ml trockenem Xylol gegeben, und bei 150°C gerührt bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Nun werden 18,5 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 12,74 g 4-t-Butylbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 23,95 g Bersteinsäure-di-t-butylester in 60 ml Xylol dazu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt, zu einem Gemisch aus 670 ml Wasser und 24,6 g Essigsäure gegeben und der Sulfierkolben mit 160 ml Methanol gespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird zuerst mit viel Wasser, dann mit wenig Gemisch Wasser/ Methanol 1:1 gewaschen und über Nacht bei 80°C im Vakuumschrank getrocknet. Ausbeute: 24,75 g (65 %) eines orangen Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	72.07	7.12	8.75
Ber.	72.00	7.18	8.69

Beispiel 2:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol

und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.37 g 4-Chlorbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuum-trockenschrank getrocknet. Man erhält 2.32 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N	Cl
Gef.	61.69	4.33	9.50	11.98%
Ber.	63.93	5.14	12.42	7.86 %

Beispiel 3:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.79 g 4-Biphenylnitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuum-trockenschrank getrocknet. Man erhält 2.5 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	74.13	5.36	8.47 %
Ber.	73.15	5.73	11.37%

Beispiel 4

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.17 g 4-Toluenitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuum-trockenschrank getrocknet. Man erhält 1.23 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	67.43	6.08	10.49%
Ber.	69.75	6.09	13.01%

Beispiel 5: (wie Beispiel 1)

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.33 g 4-Methoxybenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert.

Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C

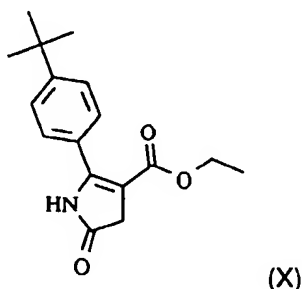
EP 0 877 058 A2

im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 0.71 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	65.12	5.61	8.83 %
Ber.	67.25	5.87	12.55%

Beispiel 6:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 30 ml tert.-Amylalkohol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.76 g Natrium wird das Gemisch auf 92-102°C aufgewärmt. Das geschmolzene Natrium wird unter heftigem Rühren über Nacht bei 100-107°C gehalten. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 100°C 2.77 g 3-Cyano-(3-dimethylamino-propyl)benzamid und anschliessend während 2 Stunden portionenweise 3.16 g des Pyrrolinons der Formel (X)



[hergestellt nach Ann. 260, S. 137 (1890)] zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 25 ml Wasser und 25 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wird 4 Stunden bei 70°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser und Methanol gewaschen bis das Filtrat farblos ist, und dann bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 1.1 g eines orangen Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	70.54	7.01	11.82
Ber.	71.16	6.82	11.86

Beispiel 7:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 4.60 g Natrium in ein Gemisch von 25 ml trockenem t-Amylalkohol und 90 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 9.25 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 4.73 g 3-Toluonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 11.98 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 30 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 325 ml Wasser und 12.31 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 70 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 13.4 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	69.59	6.44	11.01%
Ber.	69.75	6.09	13.01%

Beispiel 8:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 3.68 g Natrium in ein Gemisch von 20 ml trockenem t-Amylalkohol und 56 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 7.40 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 4.10 g Isophtalsäuredinitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 9.58 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 24 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 270 ml Wasser und 9.85 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 60 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 12.2 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	66.60	5.78	13.45%
Ber.	68.01	5.25	15.86%

Beispiel 9:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 4.60 g Natrium in ein Gemisch von 25 ml trockenem t-Amylalkohol und 90 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 7.40 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 5.50 g 3,4-Dichlorbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 11.98 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 30 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 325 ml Wasser und 12.31 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 70 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 10.5 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	58.88	4.59	8.37 %
Ber.	59.39	4.57	11.54%

Beispiel 10: Herstellung einer Pigmentzusammensetzung

45.5 g einer Presskuchens (34.1 %) eines Pigmentgemisches aus 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3-phenyl-6-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol und 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 1, US Patent 5476949, werden in 450 ml Wasser 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt und dann 18 Stunden stehen gelassen (= Suspension 1). Gleichzeitig werden 0.989 g Produkt aus Beispiel 1 in 30 ml Methanol während einer Stunde bei Raumtemperatur verrührt, mit 30 ml Wasser versetzt und ebenfalls 18 Stunden stehengelassen (= Suspension 2). Beide Suspensionen werden nochmals einzeln für 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt. Anschliessend wird der Suspension 2 zu Suspension 1 gegossen. Der Rückstand wird mit etwas Wasser gespült und während 2 Minuten mit einem Ultraturax bei 13500 bis 20500 UpM gut durchmischt. Dem Schäumen wird mit etwas 1.6 Hexandiol entgegengewirkt. Die Suspension wird für 4 Stunden bei Raumtemperatur verrührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 16.1 g eines orange-roten Pulvers.

Beispiel 11: Man verfährt analog Beispiel 10, ersetzt aber das Pigmentgemisch im Beispiel 10 mit 36.3 g Presskuchen (2.7 %) von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 19, US Patent 4579949. Man erhält 16.0 g eines dunkelroten Produktes.

Beispiel 12: Man verfährt analog Beispiel 10, ersetzt aber das Pigmentgemisch im Beispiel 10 mit 50.1 g Presskuchen (30.9 %) von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 6, US Patent 4579949. Man erhält 16.5 g eines roten Produktes.

Beispiel 13: Herstellung einer Zusammensetzung enthaltend hochmolekulares organisches Material und Pigmentgemische aus Beispiel 10:

5,0 g des Pigmentgemisches aus Beispiel 10, 200 g Glasperlen ($\varnothing = 2$ mm), 28,5 g CAB-Lösung bestehend aus

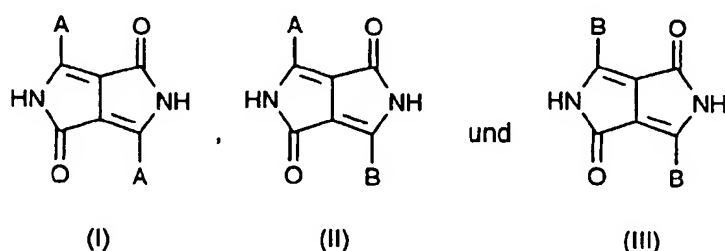
41,0 g Celluloseacetobutyrat @CAB 531.1, 20% ig in Butanol/Xylol 2:1 (Eastman Chem.)

1,5 g Zirkonium Octoat,
18,5 g @SOLVESSO 150 (ESSO)
21,5 g Butylacetat und
17,5 g Xylol

38,0 g Polyesterharz @DYNAPOL H700 (Dynamit Nobel) und 28,5 g Melaminharz MAPRENAL MF650 (Hoechst) werden zusammen während 360 Minuten mit einer Schüttelmaschine dispergiert. Das Fliessverhalten des so erhaltenen Lacks wird mit einem Viskosimeter Mettler RM 180 (25°C) gemessen. Der Lack zeichnet sich durch ausgezeichnete rheologischen Eigenschaften aus.

Patentansprüche

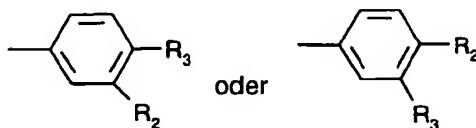
1. Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln



worin
A eine Gruppe

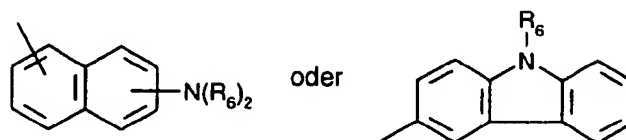
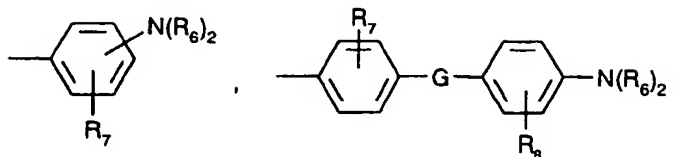
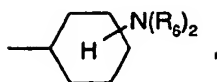


und
B eine Gruppe



sind,

R_1 C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, Halogen oder Phenyl bedeutet,
 R_2 eine Gruppe COX ist, worin
X NR_4R_5 oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der Carbonylgruppe ein Amid bildet, bedeutet,
 R_3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl ist,
 R_4 Wasserstoff, eine Gruppe $-(CH_2)_m-CH_3$ oder R_5 und
 R_5 eine Gruppe $-(CH_2)_n-N(R_6)_2$,



bedeuten,

- G eine direkte Bindung, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{NR}_9-$ sein kann,
 R_6 C_1 - C_6 -Alkyl ist,
 R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten,
 R_9 Wasserstoff oder Methyl ist,
 m Null oder eine Zahl von 1 bis 17 und
 n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten.

2. Stoffzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass

- R_1 Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor,
 R_3 und R_4 Wasserstoff,
 R_8 eine Gruppe $-(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und
 n 2 oder 3 bedeuten.

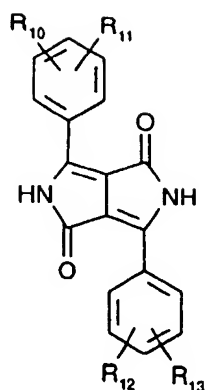
3. Pigmentzusammensetzungen enthaltend

- a) 80-99,9 Gew.% mindestens eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigmentes und
 b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III gemäss Anspruch 1 oder ein Diketopyrrolopyrrol der Formel II.

4. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III gemäss Anspruch 1 einsetzt.

5. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass unter

- a) ein 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigment der Formel



(VII),

worin R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, CH_3 , OCH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CN oder Phenyl bedeuten enthalten ist.

6. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel VII und eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III, worin

R_{11} und R_{13} für Wasserstoff steht, und
 R_{10} , R_{12} und R_1 gleich sind,

enthält.

7. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_{10} , R_{12} und R_1 Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor bedeuten.

8. Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie hochmolekulares organisches Material und eine Pigmentzusammensetzung gemäss Anspruch 3 enthält.

9. Verfahren zur Farbgebung von hochmolekularem organischen Material, dadurch gekennzeichnet, dass dieses eine färberisch wirksame Menge einer Pigmentzusammensetzung gemäss Anspruch 3 enthält.

10. Hochmolekulares organisches Material gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Lack oder eine Druckfarbe ist.



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 877 058 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:

18.08.1999 Patentblatt 1999/33

(51) Int. Cl.⁶: C09B 67/22, C09B 57/00

(43) Veröffentlichungstag A2:

11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(21) Anmeldenummer 98810373.5

(22) Anmeldetag 28.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

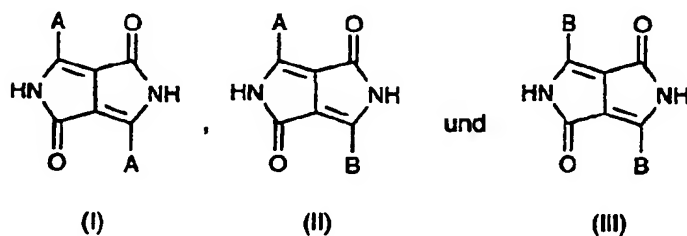
(72) Erfinder:

- Wallquist, Olof
1723 Marly (CH)
- Schlöder, Ingo
1753 Matran (CH)

(30) Priorität 06.05.1997 CH 105497

(54) **Diketopyrrolopyrrolzusammensetzungen**

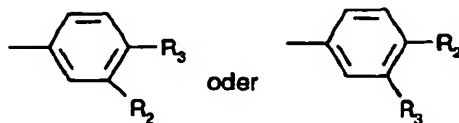
(57) Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln



worin
A eine Gruppe



und
B eine Gruppe



sind,

EP 0 877 058 A3

EP 0 877 058 A3

R_1 C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, Halogen oder Phenyl bedeutet,

R_2 eine Gruppe COX ist, worin

X NR_4R_5 oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der Carbonylgruppe ein Amid bildet, bedeutet,

R_3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl ist.

Für die Bedeutung von R_4 und R_5 wird auf Anspruch 1 verwiesen.

Durch Beimischen einer solchen Stoffzusammensetzung zu Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten werden das rheologische Verhalten des letzteren und der Glanz der damit hergestellten Ausfärbungen in unerwarteter Masse verbessert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 81 0373

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	JP 03 026767 A (TOYO INK MFG CO LTD) 5. Februar 1991 * Beispiele 13,14 * & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-078500 * Zusammenfassung *	1-10	C09B67/22 C09B57/00
Y	DE 40 37 556 A (CIBA GEIGY AG) 29. Mai 1991 * das ganze Dokument *	1-10	
A	EP 0 511 165 A (CIBA GEIGY AG) 28. Oktober 1992 * Zusammenfassung; Beispiele 1-16 *	1-10	
A	EP 0 764 696 A (CIBA GEIGY AG) 26. März 1997 * Seite 3, Zeile 37 - Seite 4, Zeile 20 *	1-10	
A	EP 0 256 983 A (CIBA GEIGY AG) 24. Februar 1988 * Seite 2, Zeile 5 - Zeile 18 * * Zusammenfassung *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C09B C07D
A	EP 0 181 290 A (CIBA GEIGY AG) 14. Mai 1986 * Zusammenfassung * * Seite 3, Absatz 2 *	1-7	
A	EP 0 635 539 A (CIBA GEIGY AG) 25. Januar 1995 * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon		Prüfer	
DEN HAAG		Dauksch, H	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T, der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E, älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D, in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 0373

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentanmeldungen angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 29-06-1999.

29-06-1999

Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP	03026767 A	05-02-1991	JP	2584515 B	26-02-1997
DE	4037556 A	29-05-1991	FR	2655051 A	31-05-1991
			GB	2238550 A, B	05-06-1991
			IT	1243398 B	10-06-1994
			JP	3181569 A	07-08-1991
EP	0511165 A	28-10-1992	CA	2067069 A	27-10-1992
			DE	59206887 D	19-09-1996
			JP	5140165 A	08-06-1993
			US	5424452 A	13-06-1995
			US	5200528 A	06-04-1993
			US	5342955 A	30-08-1994
EP	0764696 A	26-03-1997	CA	2185875 A	21-03-1997
			CN	1158875 A	10-09-1997
			JP	9124649 A	13-05-1997
			US	5693824 A	02-12-1997
			US	5808094 A	15-09-1998
EP	0256983 A	24-02-1988	CA	1301411 A	26-05-1992
			JP	2578125 B	05-02-1997
			JP	63048279 A	29-02-1988
			US	4783540 A	08-11-1988
EP	0181290 A	14-05-1986	AU	584029 B	11-05-1989
			AU	4972585 A	15-05-1986
			BR	8505560 A	12-08-1986
			CA	1260477 A	26-09-1989
			CS	257281 B	15-04-1988
			DE	3584138 A	24-10-1991
			DK	511585 A, B, C	08-05-1986
			JP	1849585 C	07-06-1994
			JP	61120861 A	07-06-1986
			US	4720305 A	19-01-1988
EP	0635539 A	25-01-1995	CA	2128265 A	21-01-1995
			DE	59404868 D	05-02-1998
			JP	7090176 A	04-04-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.